

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27986 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 21/306**,
B08B 3/00, G03F 7/42

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GEBRÜDER DECKER GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Am Goldhammer 13, 90491 Nürnberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/10055**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2000 (12.10.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWARZ, Reinhard**
[DE/DE]; Alemannenstrasse 7, 92224 Amberg (DE). **SEE-
BERGER, Jürgen** [DE/DE]; Neustifterstrasse 37c, 94036
Passau (DE). **SCHNYDER, Ulrich** [DE/CH]; Falkenried-
weg 55, CH-3032 Hinterkappelen (CH).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(74) Anwälte: **RAU, Albrecht usw.**; Königstrasse 2, 90402
Nürnberg (DE).

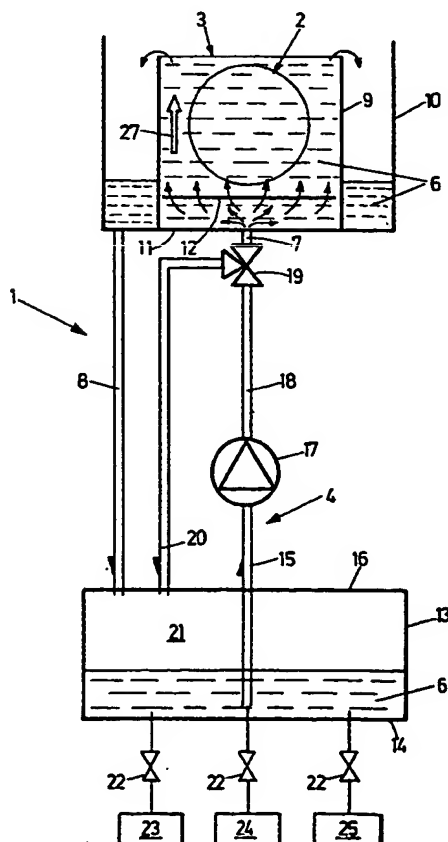
(30) Angaben zur Priorität:
199 49 315.4 13. Oktober 1999 (13.10.1999) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AL, AM, AT, AU,**
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR TREATING SURFACES OF OBJECTS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR OBERFLÄCHEN-BEHANDLUNG VON GEGENSTÄNDEN**



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for treating the surfaces of objects, comprising the following steps: provision of a treatment unit which comprises at least one treatment chamber having at least one object disposed therein said object having a surface to be treated; a foam generating unit in order to generate a foam which reacts with the surface to be treated, a foam-feeding unit connecting said treatment chamber to said foam generating unit in order to feed the foam into the at least one treatment chamber and a foam extraction unit connected to the at least one treatment chamber in order to evacuate said foam; generation of the foam by blowing in a gas into a liquid containing at least one surfactant, whereby the gas and/or the liquid react with the surface to be treated; introduction of the foam to the treatment chamber by the foam-feeding unit; retention of the foam into the treatment chamber for a pre-defined period of time; evacuation of the foam through the foam-extraction unit.

(57) Zusammenfassung: Verfahren und Vorrichtung zur Oberflächen-Behandlung von Gegenständen umfassend die Schritte: Bereitstellen einer Behandlungs-Anlage, welche aufweist mindestens eine Behandlungs-Kammer mit mindestens einem in dieser angeordneten Gegenstand, welche eine zur behandelnde Oberfläche aufweist, eine Schaum-Erzeugungs-Einheit zur Erzeugung eines mit der Oberfläche zu deren Behandlung reagierenden Schaumes, eine die Schaum-Erzeugungs-Einheit und die Behandlungs-Kammer verbindende Schaum-Zuführ-Einheit zur Zuführung des Schaumes in die mindestens eine Behandlungs-Kammer und eine mit der mindestens einen Behandlungs-Kammer verbundene Schaum-Abführ-Einheit zur Abführung des Schaumes; Erzeugen des Schaumes durch Einblasen eines Gases in eine mindestens ein Tensid enthaltende Flüssigkeit, wobei das Gas und/oder die Flüssigkeit mit der Oberfläche zu deren Behandlung reagieren; Zuführen des Schaumes zur Behandlungs-Kammer durch die Schaum-Zuführ-Einheit; Verweilen des Schaumes in der Behandlungs-Kammer für einen vorbestimmten Zeitraum; und Abführen des Schaumes durch die Schaum-Abführ-Einheit.



WO 01/27986 A1



DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Vorrichtung zur Oberflächen-Behandlung von Gegenständen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Oberflächen-Behandlung von Gegenständen, insbesondere von Silizium-Scheiben.

Aus der EP 0 625 795 A1 ist ein Verfahren zur naß-chemischen Behandlung von Silizium-Scheiben bekannt, bei dem die zu behandelnden Scheiben in einem Prozeß-Becken angeordnet sind, das möglichst laminar von unten von einer wässrigen Lösung der chemischen Substanzen durchströmt wird, die zur Oberflächen-Behandlung der Silizium-Scheiben erforderlich sind. Die Behandlungsflüssigkeit fließt anschließend über den oberen Rand des Prozeß-Beckens in ein Auffang-Becken, wo sie entweder entfernt oder
10 wiederverwendet wird. Durch die die zu behandelnden Silizium-Scheiben tragenden Gestelle entstehen im Prozeß-Becken Turbulenzen und Totzonen, wodurch die laminare Strömung nicht aufrechterhalten werden kann. Die Reaktionen der Oberflächen der Silizium-Scheiben mit der Flüssigkeit sind diffusionskontrolliert, das heißt abhängig von der Diffusion der Edukte zur Oberfläche und der Diffusion der Produkte weg von der Oberfläche.
20 Dieses Diffusionsverhalten wird durch Inhomogenitäten der Strömung der verwendeten Flüssigkeit stark beeinflusst, wodurch starke Schwankungen bezüglich des angestrebten Behandlungszieles auf der Oberfläche der behandelten Silizium-Scheiben entstehen. Handelt es sich bei den chemischen
25 Reaktionen, wie zum Beispiel dem Ätzen von Silizium durch eine Mischung von Flußsäure und Salpetersäure, um eine stark exotherme Reaktion, dann überlagern sich die durch die Wärmeentwicklung verursachten

Strömungen mit den oben beschriebenen Turbulenzen, wodurch das Ergebnis weiter verschlechtert wird.

Aus der EP 0 673 545 B1 ist ein Verfahren und eine Einrichtung zum Ätzen von Halbleiter-Wafern bekannt. Der Schaum wird aus einer Ätzflüssigkeit mit einem Tensid sowie einem inerten Gas hergestellt. Zur Herstellung des Schaumes wird eine Ätzflüssigkeit mittels einer Zirkulationspumpe unter Druck gesetzt und anschließend ein inertes Gas in die Flüssigkeit eingebracht und in einem statischen Mischer mit dieser vermischt. Nach dem Durchtritt durch Ventile wird die Flüssigkeit entspannt, wodurch es zu einem Aufschäumen kommt. Hierdurch kann nur ein geringer Teil des eingebrachten Gases in den gebildeten Schaum eingebunden werden, so daß das Verfahren für die Verwendung reaktiver Gase ungeeignet ist. Gleichzeitig ist eine Kreislaufförderung nicht möglich; stabile Gleichgewichtsbedingungen werden somit nicht erzeugt. Dadurch altert der primär erzeugte Kugelschaum unkontrolliert zu einem Polyederschaum, um schließlich ganz zu zerfallen, da dem metastabilen System keine Energie zugeführt wird. Eine Stabilisierung des Schaumes kann nur durch einen hohen Einsatz von Tensiden oder anderen grenzflächenaktiven Substanzen erreicht werden. Bei hohen Konzentrationen können die grenzflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche der zu behandelnden Teile adsorbiert werden und eine Inhibierung verursachen, so daß das Behandlungsergebnis beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Oberflächen-Behandlung von Gegenständen bereitzustellen, das eine möglichst gleichmäßige Oberflächen-Behandlung gewährleistet. Die Aufgabe wird gelöst durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche 1 und 10. Der Kern der Erfindung besteht darin, mittels einer Flüssigkeit,

die ein Tensid enthält, und eines Gases einen Schaum herzustellen, der zur Oberflächen-Behandlung verwendet wird, wobei entweder die Flüssigkeit und oder das Gas mit der Oberfläche zu deren Behandlung reagieren.

- 5 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Zusätzliche Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung zweier Ausführungsbeispiele anhand der Zeichnung. Es zeigen
10 gen

- Fig. 1 den schematischen Aufbau einer Behandlungsanlage mit einer Behandlungs-Kammer,
- 15 Fig. 2 eine schematische Querschnitts-Darstellung der Behandlungs-Kammer gemäß Fig. 1 mit teilweiser Ausschnittvergrößerung und
- Fig. 3 eine schematische Darstellung der Reaktionskinetik des Verfahrens gemäß einer zweiten Ausführungsform.
20

Eine Behandlungsanlage 1 zur Oberflächen-Behandlung von als Silizium-Scheiben 2 ausgebildeten Gegenständen weist eine Behandlungs-Kammer 3 auf, in der die Silizium-Scheiben 2 angeordnet sind. Ferner ist eine
25 Schaum-Erzeugungs-Einheit 4 zur Erzeugung eines mit der Oberfläche 5 der Silizium-Scheiben 2 zu deren Behandlung reagierenden Schaumes 6 vorgesehen. Die Schaum-Erzeugungs-Einheit 4 ist über eine Schaum-

Zuführ-Leitung 7 zur Zuführung des Schaumes in die Behandlungs-Kammer 3 verbunden. Die Behandlungs-Kammer 3 ist über eine Schaum-Abführ-Leitung 8 mit der Schaum-Erzeugungs-Einheit 4 zur Abführung des Schaumes 6 an die Schaum-Erzeugung-Einheit 4 verbunden.

5

Die Behandlungs-Kammer 3 weist ein oben offenes Überlauf-Prozeß-Becken 9 auf, welches von einem Auffangbecken 10 ringförmig umgeben ist. In dem Boden 11 ist eine Öffnung vorgesehen, im Bereich derer die Schaum-Zuführ-Leitung 7 in das Prozeß-Becken 9 mündet. Im Bereich des Bodens 11 ist in dem Prozeß-Becken 9 eine gegenüber dem Boden 11 abgestützte, horizontal verlaufende Verteilerplatte 12 mit zahlreichen Bohrungen vorgesehen, durch die der von der Schaum-Zuführ-Leitung 7 zugeführte Schaum 6 von unten nach oben in einer möglichst laminaren Strömung durch das Prozeß-Becken 9 strömt. Die in dem Prozeß-Becken 9 angeordneten Silizium-Scheiben 12 sind in üblichen Halterungen angeordnet. Es ist möglich, die Silizium-Scheiben 12 in dem Prozeß-Becken 9 zur Homogenisierung der Oberflächen-Behandlung zu bewegen, insbesondere in der durch die Scheibe 2 gebildeten Ebene zu drehen. Die Abführ-Leitung 8 ist an einer Bodenöffnung des Auffangbeckens 10 mit diesem verbunden.

20

Die Schaum-Erzeugungs-Einheit 4 weist einen Misch-Tank 13 auf. In diesem ist ein in der Nähe des Bodens 14 des Tanks 13 angeordnetes, unten offenes Saugrohr 15 vorgesehen, welches durch die Deckplatte 16 des Tanks 13 geführt ist und mit einer Pumpe 17 verbunden ist. Von der Pumpe 17 führt eine mit dieser verbundene Leitung 18 zu einem Dreiwege-Ventil 19, dessen einer Ausgang mit der Zuführ-Leitung 7 verbunden ist. Ein weiterer Ausgang des Ventils 19 ist mit einer Umwälz-Leitung 20 verbunden, die in den Innenraum 21 des Tanks 13 mündet. Der Innenraum 21 ist

jeweils über Sperr-Ventile 22 mit jeweils einem Vorratstank 23, 24, 25 zur Zuführung einer Flüssigkeit, eines Gases bzw. eines Tensides verbunden. Die Zuführung des Gases aus dem Vorratstank 24 erfolgt unmittelbar unter dem Saugrohr 15, um die Schaumbildung zu erhöhen. Es ist alternativ
5 möglich, den Vorratstank 24 für das Gas derart anzuordnen, daß das Gas zwischen dem Mischtank 13 und der Pumpe 17 in das Saugrohr 15 eingespeist wird. Als weitere Alternative ist es möglich, das Gas in die Leitung 18 zwischen Pumpe 17 und Ventil 19 einzuspeisen, wobei in diesem Fall ein in Richtung auf das Ventil 19 nachgeordneter statischer Mischer in der
10 Leitung 18 angeordnet ist.

Im folgenden wird die allgemeine Funktion der Behandlungs-Anlage unter Bezugnahme auf ein erstes Ausführungsbeispiel beschrieben. Hierbei geht es um die Behandlung einer mit Photolack beschichteten Silizium-Scheibe
15 2. Aus dem Tank 23 wird reines Wasser in den Innenraum 21 eingebracht. Aus dem Tank 25 wird ein Tensid in einer Konzentration von 10^{-6} bis 10 %, insbesondere 10^{-4} bis 10^{-2} % zugegeben. Bei dem Tensid kann es sich um ein handelsübliches Tensid, wie zum Beispiel Nonylphenolethoxylate, Alkylbezolsulfonate, Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate oder Laurylsulfate,
20 handeln. Aus dem Tank 24 wird Ozongas (O_3) in die Wasser-Tensid-Mischung eingeblasen, wodurch der Schaum 6 entsteht. Durch ein Umwälzen des Schaumes 6 durch das Saugrohr 15, die Pumpe 17, das Ventil 19 und die Umwälz-Leitung 20 wird die Schaumbildung verstärkt. Es entsteht ein geschlagener Sahne ähnlicher Schaum. Anschließend wird der vorbereitete Schaum 6 durch die Zuführ-Leitung 7 in das Prozeß-Becken 9 einge-
25 geführt, welches er von unten nach oben möglichst laminar durchströmt. Der Schaum passiert die Oberfläche 5 der mit Photolack beschichteten Silizium-Scheibe 2. Das Ozon reagiert mit dem Photolack. Anders als bei dem

in der Einleitung beschriebenen Verfahren, bei dem Ozongas in einer Flüssigkeit der Oberfläche 5 zugeführt würde, bilden sich im Grenzbereich zur Oberfläche 5 keine Diffusionsschichten, die von den lokalen Strömungsbedingungen abhängen. Die zahlreichen feinen Gasbläschen 26 des Schaumes 6, die in Fig. 2 vergrößert dargestellt sind, enthalten Ozon. Das Ozon verbleibt in den Gasbläschen und reagiert als ungelöstes Ozongas mit der Oberfläche 5 der Silizium-Scheibe 2, wenn das Gasbläschen mit ihr in Kontakt tritt. Die Reaktanten, das heißt die Produkte und Edukte der Reaktion des Photolacks mit dem Ozon, lagern sich an den Oberflächen der Gasbläschen 26 an, wie dies in Fig. 3 für ein zweites Ausführungsbeispiel gezeigt ist. Durch die Eigenrotation der Gasbläschen 26 und die Bewegung der Gasbläschen 26 zueinander werden die Reaktanten von Gasbläschen 26 zu Gasbläschen 26 weiter transportiert. Der Transport der Reaktanten zur Oberfläche 5 hin und von dieser weg geschieht somit im wesentlichen unabhängig von der Strömung des Schaumes 6 entlang der Strömungsrichtung 27. Die durch die Schaumbehandlung erzielte Oberflächenhomogenität übersteigt die bisher bekannten auf Flüssigkeiten basierenden Verfahren um ein Vielfaches. Nachdem der Schaum 6 die Silizium-Scheiben 2 passiert hat, strömt er über den oberen Rand des Prozeß-Beckens 9 und wird im Auffangbecken 10 aufgefangen. Von dort wird der Schaum 6 über die Abführ-Leitung 8 erneut dem Tank 13 zur erneuten Verwendung zugeführt. Es ist selbstverständlich auch möglich, einmal eingesetzten Schaum 6, der verunreinigt ist, abzuführen. Des weiteren ist es möglich, in einem Prozeß-Becken 9 in Folge mehrere verschiedene Behandlungen durchzuführen. In diesem Fall wären mehrere Schaum-Erzeugungs-Einheiten 4 mit dem Prozeß-Becken 9 verbunden. Es ist auch möglich, zur Entfernung von Polymeren von der Oberfläche 5 der nicht mit Photolack beschichteten Silizium-Scheibe 2 Ammoniakwasser (NH_4OH) als Flüssigkeit zu verwenden, der

Tenside zugesetzt sind. Auch in diesem Fall wird Ozon als reaktives Gas verwendet. Zur Reinigung der Oberfläche der Silizium-Scheibe 2 von organischen Substanzen wird ebenfalls Ammoniakwasser mit Tensiden verwendet, in das zur Schaumbildung als reaktives Gas Ozon eingeblasen wird. Zur Reinigung von metallischen Partikeln wird mit Chlorwasserstoff (HCl) und Tensiden versetztes Wasser verwendet, in das Ozon als reaktives Gas zur Schaumbildung eingeblasen wird.

Im folgenden werden Details des bei der ersten Ausführungsform durchgeführten Verfahrens erläutert. Von zentraler Bedeutung ist die Kreislaufförderung des Schaumes in der Anlage 1, die zu diesem Zweck eine Kreislauf-Förder-Einrichtung aufweist. Diese besteht aus einer ersten Kreislauf-Förder-Einrichtung umfassend die Pumpe 17, die Leitung 18, das Ventil 19, die Umwälzleitung 20, den Mischtank 13 sowie das Saugrohr 15. Diese Kreislauf-Förder-Einrichtung dient der Kreislaufförderung von Schaum, bevor dieser dem Prozeß-Becken 9 zugeführt wird. Eine zweite Kreislauf-Förder-Einrichtung umfaßt die Pumpe 17, die Leitung 18, das Ventil 19, die Leitung 7, das Prozeß-Becken 9, das Auffang-Becken 10, die Schaum-Abfüll-Leitung 8, den Mischtank 13 sowie das Saugrohr 15. Im Rahmen dieser Kreislaufförderung wird der Schaum dem Prozeß-Becken 9 zugeführt, reagiert dort mit den Silizium-Scheiben 2 und wird anschließend zu dem Mischtank 13 zurückgeführt. Durch die Kreislaufführung des erzeugten Schaumes ist eine möglichst effektive Nutzung des eingesetzten Gases, insbesondere Ozon, möglich. Durch die Kreislaufförderung kann das verbrauchte bzw. zerfallene Ozon kontinuierlich nachgeliefert werden, so daß die Konzentration des Ozons in den Schaumbläschen einen Gleichgewichtszustand erreicht. Wird, wie nach der EP 0 673 545 B1, das Reaktionsgas nur einmal eingeblasen, so kann die Konzentration des reaktiven

Gases in den Gasbläschen nicht erhöht werden, sondern es bleibt jeweils bei der Ausgangskonzentration des eingesetzten Gases. Im Fall eines sich zersetzenden Gases, wie z.B. Ozon, nimmt die Konzentration des Gases in den Gasbläschen stetig ab. Darüber hinaus kann nach dem Stand der Technik die Konzentration des Gases nicht auf reproduzierbare Werte eingestellt werden, da sich das System fern vom Gleichgewicht befindet. Durch die Kreislaufführung des Schaumes können stabile Gleichgewichtsbedingungen erzeugt werden und der Verbrauch bzw. der Zerfall des Gases kompensiert werden. Die Konsistenz des erzeugten Schaumes kann an die jeweils erforderlichen Bedingungen angepaßt werden. Veränderbar sind insbesondere die folgenden Parameter: Art der verwendeten Flüssigkeit, Konzentration der Flüssigkeit, Leitwert der Flüssigkeit, Temperatur der Flüssigkeit, Umwälzleistung der Pumpe 17, Art des verwendeten Gases, Konzentration des verwendeten Gases, Zuführgeschwindigkeit des Gases, Art des verwendeten Tensides, Menge des Tensides, Zeit der Umwälzung und Durchmischung. Durch die Veränderung dieser Parameter können die folgenden Größen des Schaumes direkt oder indirekt beeinflußt werden: Bläschengröße des Schaumes, Oberflächenspannung des Schaumes, Viskosität des Schaumes, Anzahl der Bläschen im Schaumvolumen, Halbwertszeit des Schaumes, Halbwertszeit des Ozons, Gaskonzentration in der Blase, pH-Wert des Schaumes. Die Gasblasen im Schaum weisen eine Größe 1 µm bis 5 mm bevorzugt 50 µm bis 1 mm auf.

Je nach Art der Behandlungslösung, die für die Bearbeitung der Werkstücke erforderlich ist, werden unterschiedliche Tenside verwendet, wobei in stark konzentrierten Lösungen aufgrund der Löslichkeit kürzerkettige Tenside eingesetzt werden. In alkalischen Medien werden anionische Tenside oder nicht-ionogene Tenside oder auch Mischungen von anionischen und

nicht-ionogenen Tensiden verwendet, während in sauren Medien kationische Tenside oder nicht-ionogene Tenside oder Mischungen von beiden eingesetzt werden. Als kurzkettige Tenside bezeichnet man Tenside mit einer Alkylkette von C_6 bis C_8 , wobei diese Tenside herstellungsbedingt

5 keine reinen Stoffe darstellen, sondern bis zu 10% andere Kettenlängen enthalten können. Sie setzen die Grenzflächenspannung weniger stark herab als längerkettige Tenside, wodurch der Schaum stabilisiert wird. Sie sind um eine Größenordnung, bis zu einem Faktor 100, besser löslich als langkettige Tenside (C_{16} bis C_{18}). Als anionische Tenside werden vorzugsweise

10 Alkylsulfate, substituierte Alkylsulfate, Alkylbenzosulfonate, Salze von Fettsäuren oder Salze von substituierten Karbonsäuren eingesetzt, wobei die Länge der Alkylkette im Bereich von C_4 bis C_{18} , bevorzugt von C_8 bis C_{14} liegen kann. Dabei kann die Alkylkette der Tenside auch perfluoriert sein. Bei den nicht ionogenen Tensiden werden vorzugsweise Alkohole,

15 Amine oder Alkylphenole, denen pro Molekül zwei bis zehn Moleküle Ethylenoxid oder Propylenoxid angelagert wurde oder Aminoxide eingesetzt. Die Länge der Alkylkette kann zwei bis 18 C-Atome betragen, wobei der bevorzugte Kettenlängenbereich im Bereich von 4 bis 14 C-Atomen liegt. Als kationische Tenside können quartäre Ammoniumverbindungen

20 sowie quartäre N-haltige Heterocyclen wie z.B. Pyridinium-, Chinolinium- oder Imidazoliniumverbindungen zum Einsatz kommen, die am quartären N-Atom eine Alkylkette besitzen, wobei die Alkylkette auch perfluoriert sein kann und wobei die Alkylkette 4 bis 18 C-Atome, bevorzugt 4 bis 16 C-Atome besitzt.

25

Im konkreten Beispiel wurde bei einem Gesamtvolumen von 85 l Wasser zuzüglich 70 ml 50%iger Flußsäure eine Umwälzleistung von 60 l/min eingestellt. Durch Zugabe von Ozongas mit einer Konzentration von

200g/Nm³ bei 4 l/min in die Pumpsaugleitung, kurz vor dem Impellerrad, fällt der Durchsatz, gemessen mit einem Turbinenschaufelsensor, geringfügig ab auf ca. 58 l/min, bedingt durch die Saugluftblasen. Durch Zugabe von Tensid (TEXAPON-ALS 25 ml), sinkt der Durchsatz langsam aber
5 stetig bis auf ein Gleichgewicht von ca. 35 l/min. Durch weiteres Umwälzen mit ständiger Ozonzugabe aber ohne Ergänzung von Tensid steigt der Durchfluß wieder langsam an, was den Rückschluß zuläßt, daß das Tensid verbraucht wird. Somit muß ein chemikalienbeständiges Tensid verwendet werden oder bei Bedarf zusätzliches Tensid hinzugegeben werden.

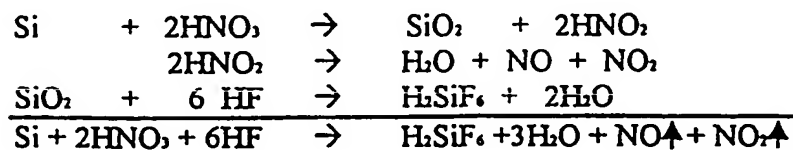
10

Durch die Einrichtung eines Schaumkreislaufes kann der Schaum in der bevorzugten Form eines Kugelschaums gehalten werden. Die erforderliche Konsistenz des Schaumes kann durch die Einstellung leicht kontrollierbarer, zuvor genannter Parameter erreicht und dauerhaft gehalten werden, so
15 daß stabile Prozeßbedingungen, wie z.B. ein gleichmäßiger Abtrag, erzielt werden können. Dadurch ist es möglich, die Vorrichtung für unterschiedliche Aufgabenstellungen einzusetzen. Durch die Kreislaufführung des Schaumes ist es möglich, beim Einsatz reaktiver Gase, die für die Reaktion erforderlichen Edukte kontinuierlich nachzuliefern und Reaktionsprodukte
20 von der Oberfläche der zu bearbeitenden Werkstücke zu entfernen, wobei auch Gase eingesetzt werden können, die sich wie z.B. Ozon infolge ihrer hohen Reaktivität relativ schnell zersetzen. Damit kann auch mit diesen Stoffen in einem Fertigungsprozeß eine hohe Prozeßsicherheit erreicht werden und es können gleichmäßig hohe Abtragungsraten erzielt werden,
25 wobei gleichzeitig der Abtrag für die gesamte Oberfläche homogen erfolgt.

Im folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 3 eine zweite Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Hierbei geht es um das Ätzen der Silizi-

- 11 -

um-Oberfläche, die in Fig. 3 vergrößert dargestellt ist, wobei die einzelnen Silizium-Atome mit dem Bezugszeichen 28 bezeichnet sind. Zur Erzeugung des Schaumes wird dem Innenraum 21 aus dem Tank 23 Salpetersäure (HNO_3) und Flußsäure (HF) zugesetzt. Bei diesen Flüssigkeiten handelt es sich um die mit der Siliziumoberfläche reagierenden Substanzen. Zur Schaumbildung wird Stickstoffgas (N_2) eingeblasen, welches sich während der Reaktion der Flüssigkeit mit der Siliziumoberfläche inert verhält und lediglich als Schaumbildner dient. Der erzeugte Schaum 6 wird durch das Prozeß-Becken 9 geleitet und gelangt dort mit den Silizium-Scheiben 2 in Kontakt. Die Kinetik der in Folge eintretenden Reaktionen ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Auf der Oberfläche der mit Stickstoff gefüllten Gasbläschen 26 sind die Edukte, Zwischenprodukte und Produkte der einzelnen Reaktionen angelagert. Durch die Eigenrotation der Gasbläschen 26 werden die Reaktanten zur Siliziumoberfläche transportiert bzw. von dieser abtransportiert. Die hierbei auftretenden Reaktionen sind durch folgende Reaktionsgleichungen beschreibbar:



20

Auch in diesem Fall sind die Oberflächenreaktionen aufgrund der fehlenden Diffusionsgrenzschicht im wesentlichen unabhängig von dem Strömungsverhalten des Schaumes 6 im Prozeß-Becken 9, so daß eine herausragende Oberflächenhomogenität der behandelten Silizium-Scheiben 2 entsteht. Zur Entfernung von Oxiden auf der Oberfläche der Silizium-Scheibe 2 kann als Flüssigkeit Flußsäure (HF) mit einem Tensid verwendet werden, in die Stickstoffgas (N_2) als inertes Gas zur Schaumbildung eingeblasen

25

wird. Zum Ätzen von Aluminium-Leiterbahnen, die auf der Silizium-Scheibe 2 im Rahmen der Halbleiterherstellung angebracht worden sind, kann als Flüssigkeit eine Tenside enthaltende Mischung aus Phosphorsäure (H_3PO_4), Salpetersäure (HNO_3) und Essigsäure (CH_3COOH) verwendet werden, in die Stickstoffgas als Inertgas zur Schaumbildung eingeblasen wird. In allen vorgenannten Fällen dient Stickstoff lediglich der Schaumbildung.

Es ist möglich, zur Schaumbildung auch beliebige andere Gase wie Ammoniakgas (NH_3), Chlorwasserstoffgas (HCl), Fluorwasserstoffgas (HF) zu verwenden, die gleichzeitig der Schaumbildung dienen. Darüber hinaus kann das beschriebene Verfahren auch zur Behandlung vollkommen anderer Gegenstände als Silizium-Scheiben verwendet werden. In Frage kommen zum Beispiel Sinter-Keramiken, beschichtete Metalloberflächen etc., bei denen eine besonders homogene und gleichmäßige Oberflächen-Behandlung durch chemische Stoffe erforderlich ist. Sollte der zur Behandlung eingesetzte Stoff ein Gas sein, so kann dieser zur Schaumbildung verwendet werden. Sollte es sich bei dem zur Oberflächen-Behandlung eingesetzten Stoff um einen in einer beliebigen Flüssigkeit löslichen Stoff handeln, so kann zur Schaumbildung ein inertes Gas, wie zum Beispiel Stickstoff, oder ein Edelgas, wie zum Beispiel Argon, verwendet werden.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Oberflächen-Behandlung von Gegenständen, umfassend
folgende Schritte:
- 10 a) Bereitstellen einer Behandlungs-Anlage, welche aufweist
- i) mindestens eine Behandlungs-Kammer (3) mit mindestens
 einem in dieser angeordneten Gegenstand, welcher eine zu
 behandelnde Oberfläche (5) aufweist,
- ii) eine Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) zur Erzeugung eines
 mit der Oberfläche (5) zu deren Behandlung reagierenden
 Schaumes (6),
- 15 iii) eine die Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) und die Behand-
 lungen-Kammer (3) verbindende Schaum-Zuführ-Einheit (7)
 zur Zuführung des Schaumes (6) in die mindestens eine Be-
 handlungs-Kammer (3) und
- 20 iv) eine mit der mindestens einen Behandlungs-Kammer (3)
 verbundene Schaum-Abführ-Einheit (8) zur Abführung des
 Schaumes (6),
- b) Erzeugen des Schaumes (6) durch Einblasen eines Gases in eine
 mindestens ein Tensid enthaltende Flüssigkeit, wobei das Gas
 und/oder die Flüssigkeit mit der Oberfläche (5) zu deren Be-
 handlung reagieren,
- 25 c) Zuführen des Schaumes (6) zur Behandlungs-Kammer (3) durch
 die Schaum-Zuführ-Einheit (7),
- d) Verweilen des Schaumes (6) in der Behandlungs-Kammer (3) für
 einen vorbestimmten Zeitraum und

- e) Abführen des Schaumes (6) durch die Schaum-Abführ-Einheit (8).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens ein Tensid eine Konzentration von 10^{-6} bis 10% aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gas um ein Edelgas, Kohlendioxid, Chlorgas, Fluorgas, Luft, Ozon, Stickstoff, Ammoniak, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Diphosphorpentoxid, Stickstoffdioxid oder eine Mischung dieser Gase handelt.
4. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Flüssigkeit um reines Wasser, Ammoniakwasser, Salzsäure, Flußsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Essigsäure handelt.
5. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gegenstand um eine Siliziumscheibe (2) handelt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß von der Oberfläche (5) Photolack entfernt wird, Polymere entfernt werden, organische Verbindungen entfernt werden, Metalle entfernt werden, Silizium-oxide entfernt werden, Silizium entfernt wird oder Aluminium entfernt wird.

7. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) einen pumpengetriebenen Förderkreislauf zur Erhöhung der Schaumbildung aufweist.
- 5
8. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaum-Abführ-Einheit (8) den Schaum (6) der Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) zur erneuten Verwendung zuführt.
- 10 9. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaum (6) die Behandlungs-Kammer (3) mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 1000 l/min durchströmt.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend
- 15
- a) mindestens eine Behandlungs-Kammer (3) mit mindestens einem in dieser angeordneten Gegenstand, welcher eine zu behandelnde Oberfläche (5) aufweist,
- b) eine Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) zur Erzeugung eines mit der
- 20 Oberfläche (5) zu deren Behandlung reagierenden Schaumes (6),
- c) eine die Schaum-Erzeugungs-Einheit (4) und die Behandlungs-Kammer (3) verbindende Schaum-Zuführ-Einheit (7) zur Zuführung des Schaumes (6) in die mindestens eine Behandlungs-Kammer (3) und
- 25 d) eine mit der mindestens einen Behandlungs-Kammer (3) verbundene Schaum-Abführ-Einheit (8) zur Abführung des Schaumes (6).

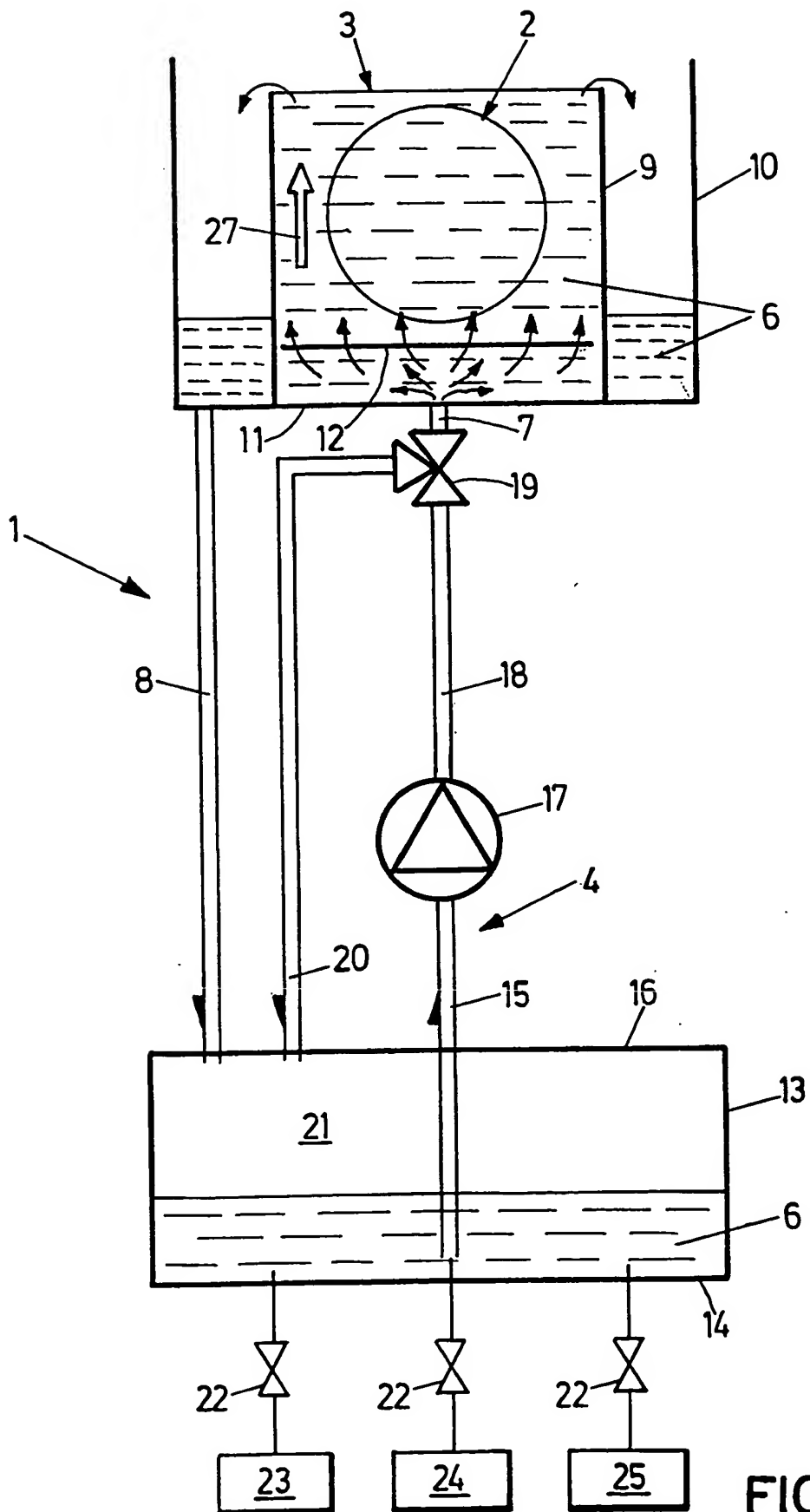
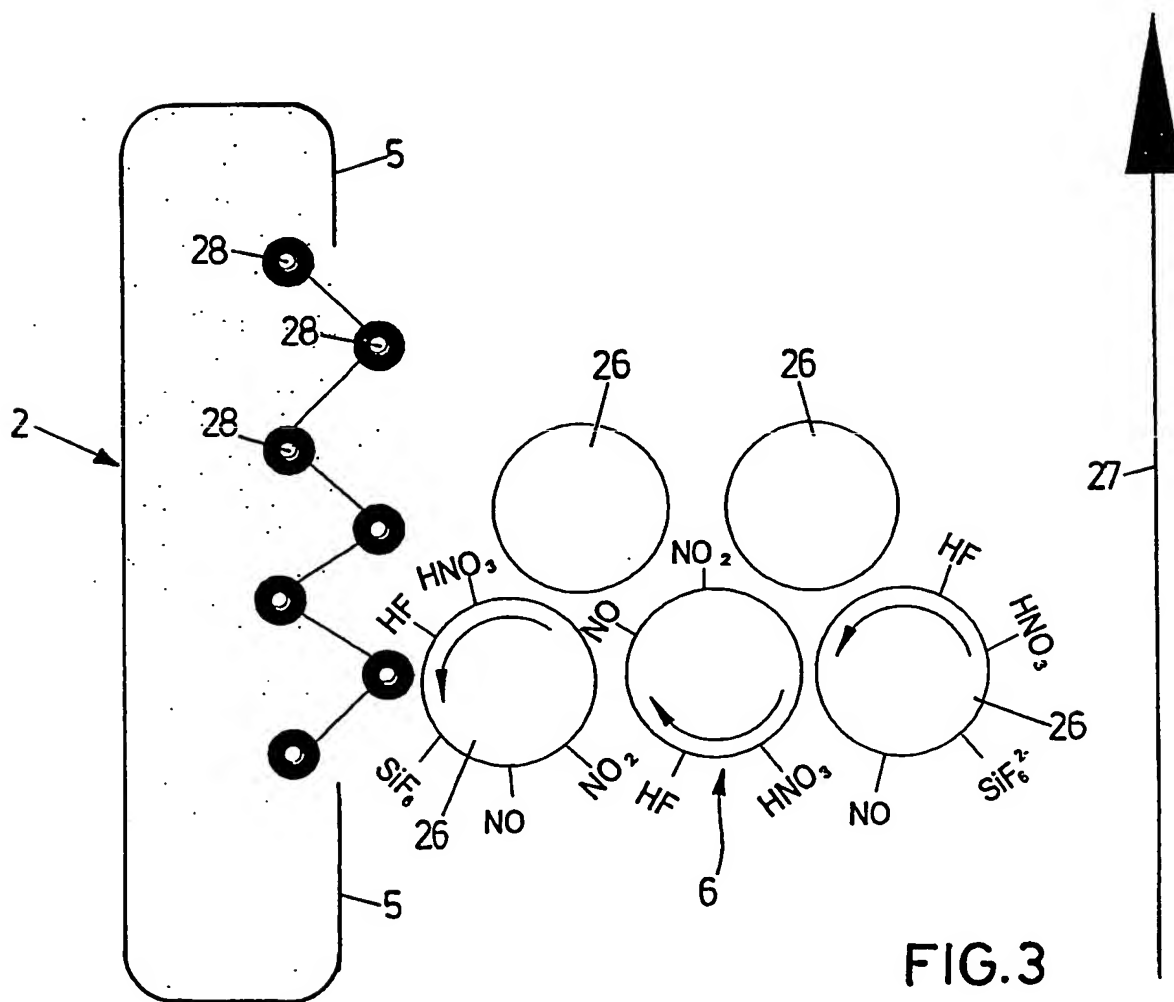
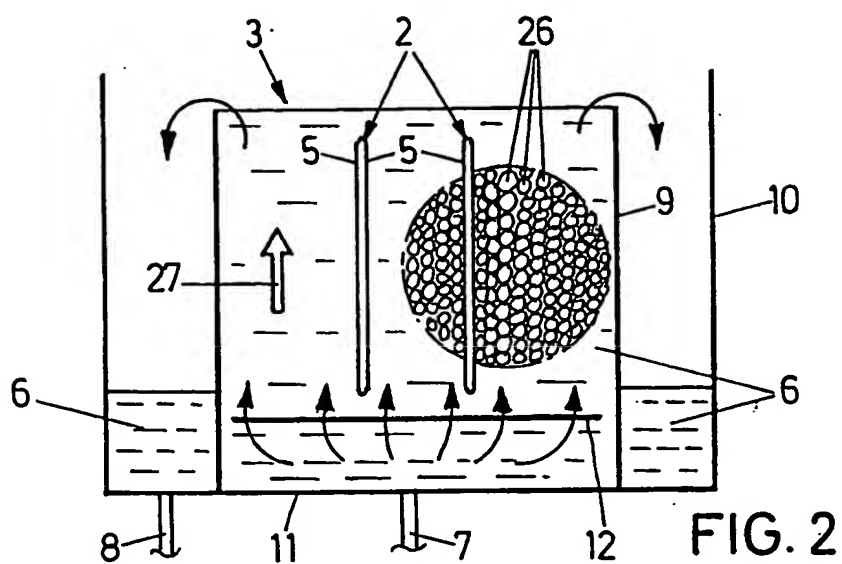


FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern Application No
 PCT/EP 00/10055

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01L21/306 B08B3/00 G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 H01L B08B G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 963 327 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF AUSTRALIA AND NEW ZEALAND) 8 July 1964 (1964-07-08) the whole document	1, 2, 4, 7-10
X	US 4 360 410 A (FLETCHER ET AL.) 23 November 1982 (1982-11-23)	10
Y	abstract	1, 2, 4
X	DATABASE WPI Week 0024 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-281371 XP002157077 -& RU 2 127 926 C (KOBOZEVA ET AL.), 20 March 1990 (1990-03-20) abstract	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gori, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/10055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 056 (C-566), 8 February 1989 (1989-02-08) & JP 63 247384 A (RIKO KIYOUSAN KK), 14 October 1988 (1988-10-14) abstract ---	1,2,4
A	EP 0 287 160 A (SIMMONS) 19 October 1988 (1988-10-19) page 3, line 19 - line 32 ---	3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 055 (E-481), 20 February 1987 (1987-02-20) & JP 61 216330 A (FUJITSU LTD), 26 September 1986 (1986-09-26) abstract ---	5,6
P,X	US 6 090 217 A (KITTLE) 18 July 2000 (2000-07-18) column 3, line 36 -column 4, line 14 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 00/10055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 963327 A		NONE	
US 4360410 A	23-11-1982	DE 3208035 A FR 2501244 A JP 57161082 A	16-09-1982 10-09-1982 04-10-1982
RU 2127926 C	20-03-1999	NONE	
JP 63247384 A	14-10-1988	JP 1823261 C JP 5035231 B	10-02-1994 26-05-1993
EP 287160 A	19-10-1988	US 4849027 A BR 8801781 A CA 1313995 A DE 3853440 D NO 881624 A	18-07-1989 16-11-1988 02-03-1993 04-05-1995 17-10-1988
JP 61216330 A	26-09-1986	JP 1644389 C JP 2057338 B	28-02-1992 04-12-1990
US 6090217 A	18-07-2000	WO 0033980 A	15-06-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L21/306 B08B3/00 G03F7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L B08B G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 963 327 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF AUSTRALIA AND NEW ZEALAND) 8. Juli 1964 (1964-07-08) das ganze Dokument	1,2,4, 7-10
X	US 4 360 410 A (FLETCHER ET AL.) 23. November 1982 (1982-11-23)	10
Y	Zusammenfassung	1,2,4
X	DATABASE WPI Week 0024 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-281371 XP002157077 -& RU 2 127 926 C (KOBOZEVA ET AL.), 20. März 1990 (1990-03-20) Zusammenfassung	1-10

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gori, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 056 (C-566), 8. Februar 1989 (1989-02-08) & JP 63 247384 A (RIKO KIYOUSAN KK), 14. Oktober 1988 (1988-10-14) Zusammenfassung ---	1,2,4
A	EP 0 287 160 A (SIMMONS) 19. Oktober 1988 (1988-10-19) Seite 3, Zeile 19 - Zeile 32 ---	3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 055 (E-481), 20. Februar 1987 (1987-02-20) & JP 61 216330 A (FUJITSU LTD), 26. September 1986 (1986-09-26) Zusammenfassung ---	5,6
P,X	US 6 090 217 A (KITTLE) 18. Juli 2000 (2000-07-18) Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 4, Zeile 14 -----	1-10

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/10055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 963327 A		KEINE	
US 4360410 A	23-11-1982	DE 3208035 A FR 2501244 A JP 57161082 A	16-09-1982 10-09-1982 04-10-1982
RU 2127926 C	20-03-1999	KEINE	
JP 63247384 A	14-10-1988	JP 1823261 C JP 5035231 B	10-02-1994 26-05-1993
EP 287160 A	19-10-1988	US 4849027 A BR 8801781 A CA 1313995 A DE 3853440 D NO 881624 A	18-07-1989 16-11-1988 02-03-1993 04-05-1995 17-10-1988
JP 61216330 A	26-09-1986	JP 1644389 C JP 2057338 B	28-02-1992 04-12-1990
US 6090217 A	18-07-2000	WO 0033980 A	15-06-2000